



TITLE:

Development of Polymer Blend Solar Cells
Composed of Conjugated Donor and
Acceptor Polymers(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Mori, Daisuke

CITATION:

Mori, Daisuke. Development of Polymer Blend Solar Cells Composed of Conjugated Donor and Acceptor Polymers. 京都大学, 2015, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19007>

RIGHT:

許諾条件により本文は2016/03/23に公開

京都大学	博 士（ 工 学 ）	氏 名	森 大 輔
論文題目	Development of Polymer Blend Solar Cells Composed of Conjugated Donor and Acceptor Polymers (電子ドナーおよびアクセプター性共役高分子からなる高分子ブレンド薄膜太陽電池の開発)		
(論文内容の要旨)			
<p>共役高分子を電子供与性(D)材料、低分子フラーレン誘導体を電子受容性(A)材料として用いた有機薄膜太陽電池は、軽量性、柔軟性、低環境負荷かつ低コストで生産できる量産性等の優れた特長を有しており、実用化を目指した研究開発が活発に行われている。本論文は、フラーレン誘導体に代えてA材料にも共役高分子を用いた全高分子型薄膜太陽電池の開発を目的としている。相分離ナノ構造の評価や光電変換素過程の解析により太陽電池特性を支配する重要な因子を明らかにするとともに、得られた知見を基に、高い光電変換効率(PCE)をもつ全高分子型薄膜太陽電池を実現した研究成果をまとめたものである。本論文は、序論を含め6章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、本研究に至る歴史的な背景と目的、ならびに本研究の概要について述べている。第2章から第6章は二つの部に分かれている。</p> <p>第1部は、第2章～第4章の3章から構成されており、結晶性高分子である poly(3-hexylthiophene) (P3HT)をD材料に、非晶性高分子であるフルオレン共重合体(PF12TBT)をA材料に用いた高分子薄膜太陽電池を作製し、素子特性を支配する要因を相分離ナノ構造と光電変換素過程の観点から議論している。各章の内容は次のように要約される。</p> <p>第2章では、P3HTとPF12TBTからなるD/Aブレンド薄膜の相分離構造と太陽電池特性との関係を議論した。異なるスピコート溶媒を用いてブレンド薄膜を作製し、素子の電流－電圧($J-V$)特性評価と原子間力顕微鏡による表面形態観測を行った。高沸点溶媒から製膜した素子では数マイクロメートルの構造をもつ相分離が進行し、D/A界面積が減少する結果、十分な光電流が得られない。一方、低沸点溶媒を用いた場合は製膜過程における相分離の進行が抑制され、高い電荷生成効率が得られることを示した。次に、低沸点溶媒の chloroform (CF)から製膜した素子に対して、熱アニールにより誘起されるナノスケールでの相分離構造の変化を追跡した。その結果、相分離ドメインサイズの増大を抑制できる100℃以下の低温熱アニールを行えば、J_{sc}が著しく向上することを見出した。これは、熱アニールによりドメインの純度のみが向上することで、ドメイン内部に孤立した異種成分による励起子の消光過程が抑制され、相分離界面での電荷分離が効率的に起こるためであると結論づけた。</p> <p>第3章では、溶媒CFから製膜したP3HT/PF12TBTブレンド薄膜に対して過渡吸収分光測定を行い、光電変換素過程の観点から熱アニールによる素子特性向上の要因を議論した。熱アニール前のブレンド膜(as-spun膜)では、光励起後11ps程度の短時間で電荷生成過程が完了するものの、電荷の大半が対再結合により失活し、光電流として取り出せる長寿命電荷種(自由電荷)は僅かしか存在しないことを示した。一方で、熱アニール処理は、対再結合による失活を減らし、自由電荷の生成効率向上につながることを明らかにした。As-spun膜では、D,A両材料が明確な相分離ネットワーク構造を形成しておらず、ドメイン内の純度も低いため、生成した電荷が自由に解離・拡散できずに</p>			

対をなしたまま再結合する。一方、熱アニールを行うことにより、ネットワーク形成とドメイン純度の向上、さらに P3HT の結晶化による電荷移動度の向上が起こり、対再結合が抑制される結果、自由電荷生成効率の向上と J_{sc} の増加がもたらされることを示した。

第 4 章では、前章で得られた知見に基づき、P3HT/PF12TBT ブレンド薄膜太陽電池の特性向上を図った。具体的には、分子量の異なる PF12TBT を用いて素子を作製し、熱アニールによる相分離構造の最適化を行った。高分子鎖の拡散・緩和時間が分子量の増加に伴い長くなるため、高分子量の PF12TBT を用いることで、熱アニールによるドメインの粗大化をより高温まで抑制しつつ、その間に、ドメイン純度の向上と P3HT の結晶化を促進できた。その結果、D/A 電荷分離界面積の低下を招くことなく、自由電荷生成効率と電荷輸送効率を増加させることにより、PCE を向上させることに成功した。

第 2 部は第 5 章と第 6 章の 2 章で構成されており、第 2 部では、近赤外波長域に光吸収を有する狭バンドギャップ共役高分子を新たに用いることで光捕集効率の向上を達成するとともに、正孔・電子移動度の最適化により、PCE の飛躍的な向上を実現している。各章の内容は次のように要約される。

第 5 章では、D 材料にキノキサリン誘導体とチオフェンとの共重合体(PTQ1)を、A 材料には近赤外光吸収と高い電子移動度を有する、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体とビチオフェンとの共重合体(N2200)を用いて PTQ1/N2200 ブレンド薄膜太陽電池を作製した。D/A ブレンド比が素子特性に与える影響について検討した結果、D 組成を 20 wt%から 70 wt%に増加させると J_{sc} , FF のいずれも増加することを見出した。これは PTQ1 から N2200 へのエネルギー移動を利用することで、励起子を効率よく D/A 界面に集めることができたからであると考えられる。さらに、D 組成を高くすることでブレンド膜における正孔移動度が向上し、電子移動度の値に近づくことがわかった。正孔・電子移動度のバランスが向上することで、電荷を効率よく電極へ輸送できるようになったと考えられる。近赤外光捕集可能な共役高分子を用いたことに加え、D, A のブレンド比を自在に制御することで電荷生成と輸送の高効率化を同時に実現できた結果、4%を超える PCE を達成できた。

第 6 章では、近赤外光吸収と高い電荷移動度を有する共役高分子を D, A 両材料に用いた。ベンゾジチオフェン誘導体とチエノチオフェン誘導体との共重合体(PBDTTT-EF-T)を D 材料に用い、N2200 を A 材料に用いた PBDTTT-EF-T/N2200 ブレンド薄膜太陽電池では、太陽光の光子密度が最も高くなる 700 nm で 95%以上の光を吸収できるだけでなく、同波長帯域における外部量子収率(EQE)が 60%に達しており、光捕集・電荷生成・電荷輸送のいずれもが効率よく起こることが示された。ここでは、 $J-V$ 特性の逆バイアス依存性を解析することで、電荷生成効率と電荷回収効率がいずれも 80%近い値であることを明らかにした。相分離の粗大化を抑制できていることが高効率電荷生成の要因であることを示した。さらに、ブレンド膜中であっても正孔、電子移動度がともに高い値 ($3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)を維持できていることが高効率電荷輸送の要因であることを示した。光吸収波長、相分離構造、電荷移動度の観点から D および A 共役高分子材料を適切に選択できた結果、6%に迫る PCE を達成し、共役高分子の相分離膜が有機太陽電池の発電層として極めて高い能力を有することを実証した。

最後に、本論文全体で得られた成果を要約している。

(論文審査の結果の要旨)

共役高分子を電子供与性 (D) 材料、フラーレン誘導体を電子受容性 (A) 材料として用いる有機薄膜太陽電池が次世代光電変換素子として注目されているが、本論文は、低分子のフラーレン誘導体に代えて A 材料にも共役高分子を用いることで、全高分子型薄膜太陽電池を創出することを目的とした研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のように要約される。

(1) 結晶性高分子である poly(3-hexylthiophene) (P3HT) を D 材料に、非晶性高分子であるフルオレン系共重合体 (PF12TBT) を A 材料に用いた高分子薄膜太陽電池では、スピノコート溶媒の沸点により、素子の電流－電圧特性とブレンド膜表面形態が大きく異なることを見出した。低沸点溶媒のクロロホルムから製膜した素子では、相分離構造が励起子の拡散長よりも小さく抑えられ、高い電荷生成効率を達成できることを示した。さらに 100 °C 以下の低温熱アニールにより相分離ドメインが粗大化することなくドメイン内の純度が向上し、相分離界面での電荷分離効率が飛躍的に増加することを明らかにした。

(2) P3HT/PF12TBT ブレンド薄膜に対して過渡吸収分光測定を行い、熱アニールによる素子特性向上の要因を、相分離ナノ構造と光電変換素過程の観点から検討した。熱アニールによるネットワーク形成とドメイン純度の向上、さらに P3HT の結晶化による電荷移動度の向上が、対再結合を抑制して自由電荷生成効率を増加させ、短絡電流および素子特性の向上をもたらすことを明らかにした。また、高分子量の PF12TBT を用いることで、相分離ドメインの粗大化をより高温まで抑制し、ナノ構造を維持しながら電荷輸送能を改善できることを示した。

(3) D 材料にキノキサリン系共重合体 (PTQ1) を、A 材料には近赤外光吸収と高い電子移動度を有するナフタレンジイミド系共重合体 (N2200) を用いて薄膜太陽電池を作製したところ、D 組成の増加とともに素子特性が向上することを見出した。これは PTQ1 から N2200 へのエネルギー移動により励起子が効率よく D/A 界面に集まること、また正孔・電子移動度のバランスが改善されるためであることを明らかにした。

(4) 近赤外光吸収と高い電荷移動度を有する共役高分子を D, A 両材料に用いた素子では、太陽光の光子数が最大である 700 nm で 95%以上の光を吸収できるだけでなく、同波長帯域における外部量子収率が 60%に達することを示した。また電荷生成効率と電荷回収効率がいずれも 80%近い値であることを明らかにした。これは相分離ナノ構造と電荷移動度がともに優れているためである。その結果 6%に迫る世界最高水準のエネルギー変換効率を達成し、共役高分子の相分離膜が太陽電池の発電層として極めて高い能力を有することを実証した。

以上要するに、本論文は、全高分子型薄膜太陽電池を実現するための基本的な要素が相分離構造の制御、光吸収の増大、電荷輸送能の向上にあることを明らかにし、実際に世界最高水準の高効率を達成することにより全高分子型の有望性を実証した研究であり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 27 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。